

ZnO 結晶偏極面極性のメッキ法による判定

富 山 哲 之 ・ 久 保 為 久 麿

長崎大学教育学部物理学教室

(昭和52年10月31日受理)

Determination of Polarized Surface Signs of ZnO Crystal by Electro-plating Technique

Noriyuki TOMIYAMA and Ikumaro KUBO

Dep. of Phys., Fac. of Educ., Nagasaki Univ.

Nagasaki

(Received October 31, 1977)

Abstract

Polarized surfaces $\{0001\}$ of an as grown ZnO crystal can be exposed by cleaving it perpendicularly its c axis into two separated pieces. Electro or electroless plated $\{0001\}$ by each saturated water solution of cupric sulfate or cupric nitrate has been observed through electron microscopes. The results obtained are as follows:

- (1) Copper particles do not electrodeposit on (0001) but on $(000\bar{1})$.
- (2) By electroless plating under illumination of light wave, chemical deposition layer is not formed on (0001) but on $(000\bar{1})$.

1. 緒 論

ウルツ鉱形又は閃亜鉛鉱形格子構造を有する結晶では、それぞれ異種の原子より成る結晶両端(例えばc軸に垂直な面)の原子面が偏極していることはよく知られており、これらの偏極面に関する物理的, 化学的現象(例えば圧電気効果¹⁾, 吸着性²⁾, 化学腐蝕像³⁾)等が偏極面の正負によ

り差異を呈することが報告されている。

我々は既に針状ZnO結晶の破断対向面(c軸にはほぼ直角な対向面)がイオン衝撃により損傷模様に差異を呈するのはその偏極性によるとしてこのことを報告した。⁴⁾

本報告では、数滴のHF溶液を添加した $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 稀薄溶液中で、Si結晶のn型領域が光照射下でCuメッキされる事実⁵⁾から、ZnO単結晶の破断による対面(c軸にはほぼ垂直)を、 CuSO_4 飽和水溶液あるいは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液に浸漬し、それぞれの面について電解メッキあるいは光刺激下での無電解メッキによるメッキ皮膜生成の偏極性依存について調べた結果、破断面のうちZn面、(0001)ではメッキ皮膜が形成されないが他の面O面、(000 $\bar{1}$)ではメッキ皮膜が形成されること、について述べる。

Ⅱ. 実験方法

〔1〕 実験試料

久保の方法⁶⁾により作成した針状($1\text{cm} \times 10^{-2}\text{cm}^2$)のZnO単結晶の{10 $\bar{1}$ 0}を弗化水素酸(～46%，室温)で20分間表面腐蝕して得られる腐蝕痕の三角形の先端と底辺の向きの破断面をそれぞれA面(Zn層)とB面(O層)とする。

〔2〕 メッキ液の組成

メッキ液として、試薬特級 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (以後これを(a)とする)および $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (以後これを(b)とする)をそれぞれ蒸留水の飽和溶液(液温25℃)としたものを準備した。

〔3〕 実験種

(i) メッキ液(a)，(b)による電解メッキ

電解メッキ装置(Fig. 1)のカソードに保持したZnO結晶(SPECIMEN)の破断面の対A，B面(図ではA，Bの一つだけが示されている)は液面から深さ1mmのところに漬けてある。破断面の対A，B面とこれに対向する銅板製アノード(ANODE)との距離は1.5cmである。メッキ条件をTable 1に示す。

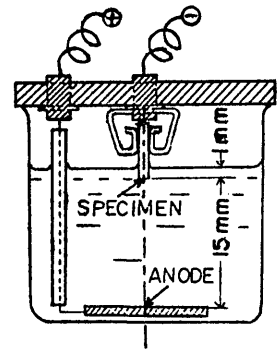


Fig.1 電解メッキ装置

電解液(飽和水溶液)組成	電 解 条 件			
	印加電圧(V)	電流密度(A/cm ²)	時間(min)	液温(°C)
(a) CuSO_4 (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.5～0.8	$1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$	20	25

Table 1 電解メッキ条件

(ii) メッキ液(a)，(b)による無電解メッキ。

無電解メッキを任意の波長を有する光刺激のもとで行った。照射光はメッキ液に浸漬したZnO結晶の破断面の対A，B面に垂直に入射される。光照射の際光源と試料との距離および光量絞り

(分光計の)スリット幅は一定に保持し可視あるいは紫外領域光源は分光光電光度計 (EPU-24型) 光源装置を用いた。メッキ容器は分光光度計付属の吸収セル ($1 \times 1 \times 4.5 \text{ cm}^3$) を用いた。また光照射によるメッキ液温の変化はなかった。Table 2 に光刺激の種類とメッキ条件を示す。

電解液 (飽和水溶液) 組成	光刺激の種類	波 長 ($\text{m}\mu$)	刺激時間(min)	液 温 ($^{\circ}\text{C}$)
(a) CuSO_4 (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	暗 所	—	2 0	2 5
	白 色 光	螢 光 灯		
	赤 色 光	6 5 6		
	橙 色 光	5 8 9		
	緑 色 光	5 4 6		
	青 色 光	4 8 6		
	紫 色 光	4 0 4		
	紫 外 線	1 9 4		

Table 2 無電解メッキ条件

Ⅲ. 観 察

〔1〕 要 領

メッキ液はそれぞれのメッキ条件での実験の都度新しいメッキ液と交換した。II-[3]-(i), (ii) の方法によりメッキ処理された結晶を蒸留水で繰り返し洗浄した後観察に供した。破断面A, Bの向定を行うために、メッキによる生成皮膜をレプリカフィルムで剝離した後、弗化水素酸 ($\sim 46\%$, 室温) で表面腐蝕しA, B面を走査電子顕微鏡 (JSM-U3型) とX線マイクロアナライザー (SMU 3-SDS型) で観察および同定した。尚破断面のメッキを剝離し、その皮膜状のもの透過像と電子回折像を電子顕微鏡 (HU-125DS型) で観察した。

〔2〕 観察事項

メッキ処理前の ZnO 結晶の破断面の対A, B面の模様は Fig. 2A, 2B に示す。

(i) II-[3]-(i), (a), または (b) により処理したもの

ZnO結晶の破断面Aではメッキ皮膜は形成されない (Fig. 3A, Fig. 4A)。破断面Bでは球状粒子から成るメッキ皮膜が形成される (Fig. 3B, Fig. 4B)。この球状粒子の直径はそれぞれ $0.7 \mu\text{m}$, および $1.0 \mu\text{m}$, 表面密度はそれぞれ $9.3 \times 10^7 \text{ 個}/\text{cm}^2$, $6.5 \times 10^7 \text{ 個}/\text{cm}^2$ である。又何れも走査電子顕微鏡付属のX線マイクロアナライザーによる定性分析および電子回折像解析によってCu粒子の生成を確認した。

Fig. 5 は ZnO結晶の $\{10\bar{1}0\}$ の腐蝕痕の三角形状の底辺側の面, B面 (O層), にメッキ皮膜が形成されていることを示す。

(ii) II-[3]-(ii), (a) または (b) により処理したもの

ZnO 結晶の破断面A, B に暗所 (光を当てないとき) および光を当てたとき照射光の長波長から短波長の順にそれぞれの面に生じた模様についての詳細は次の通りである。

(ii)' II-[3]-(ii), (a) による模様

メッキ皮膜は破断面Aでは形成されないが破断面Bでは形成される。暗所中でのメッキでは微細な粒子が密集している (Fig. 6B)。光照射下では直径約 $7 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の花冠状の集合物から成る皮膜層が形成され (Figs. 8B, 10B, 12B……18B, 20B), 特に短波長領域では花冠間の間隙の埋まった起伏の少ない膜面を呈する (Fig. 20B), 破断面Bは厚さ $8 \mu\text{m}$, 生成速度 67Å/sec の層状の膜に蔽われる (Fig. 22)。

(ii)'' II-[3]-(ii), (b) による模様

メッキ皮膜は破断面Aでは形成されない (Figs. 7A, 9A, 11A, 13A, 15A, 17A, 19A) が破断面Bでは形成される (Figs. 7B, 9B, 11B, 13B, 15B, 17B, 19B, 21B)。暗所中でのメッキでは疎らに分散する粒子を含む薄い皮膜を示す (Fig. 7B)。光照射下では辺長 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ の四辺形らなす板状の析出物が形成され (Figs. 9B, 11B, 13B, 15B, 17B, 19B), 短波長領域では板状の析出物の大きさや結晶表面の被覆度は共に増大している。Fig. 21Bに見られる板状の析出物 (高さ $10 \mu\text{m}$ の起伏の多い膜面を持つメッキ皮膜) の断面模様を Fig. 23 に示す。メッキ皮膜の形成されない破断面Aの腐蝕面は滑らかである (Fig. 24A)。然しメッキ皮膜の形成される破断面Bには六角錐状の腐蝕痕が見られる (Fig. 24B)。

それを剝離し得られたメッキ皮膜の透過像を Fig. 24B' に示す。微粒子の直径は約 600Å である。また、その電子回折像は Cu の面間隔に対応するデバイ・シェラー環である (Fig. 25)。

(ii)''' X線マイクロアナライザーによる定性分析

メッキ処理前の ZnO 結晶破断面A, Bの波長分析図を Fig. 26A, B に示す。それぞれの面では結晶を構成する元素の特性X線 $\text{ZnK}\alpha$, $\text{ZnK}\beta$ 線が検出される。II-[3]-(ii), (a) または (b) により処理した破断面A, Bについてはそれぞれ Figs. 27A, 28A および Figs. 27B, 28B に示す。いずれの図でも Znの検量線は高い波高を示す。A面のCuの検量線はX線の検出感度を上げてても全く検出されないか、検出されたとしても (Fig. 27A, 28A) 極く僅かである。メッキ皮膜の形成されるB面で検出される特性X線 ($\text{CuK}\alpha$, $\text{CuK}\beta$ 線) の強度はA面でのこれらの強度に比して常に大きい波高を示す。又 Cu の検量線が Zn の検量線の波高を上回ることはない。尚検出される可能性のある酸化物の軽元素は検出されなかった。

〔3〕 観察によるまとめ

以上の観察結果から、 CuSO_4 飽和水溶液あるいは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液によるメッキ後の ZnO 結晶の破断面の対 (0001) 及び (000 $\bar{1}$) 面について結論として次のようなことが得られた。

(i) 電解メッキ反応では (0001) 即ち Zn 面ではメッキ皮膜は形成されない。(000 $\bar{1}$) 即ち O 面には直径 $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 表面密度 $6.5 \sim 9.3 \times 10^7$ 個/ cm^2 の球状の Cu 粒子が析出する。

(ii) 光照射下の無電解メッキ反応では白色光および $656 \text{m}\mu \sim 194 \text{m}\mu$ の光の波長の如何に拘らず, Zn面即ち (0001) ではメッキ皮膜は形成されないが, O面即ち (000 $\bar{1}$) では花冠状あるいは板状の析出物から成るメッキ層が形成される。生成皮膜の表面模様にもみられる析出物の大きさは照射光の波長が短い程増す傾向にある。

X線マイクロアナライザーによる点分析の結果によれば, メッキ皮膜の形成される (0001) 面では (000 $\bar{1}$) 面よりも高いX線強度の Cu の検量線が得られる。

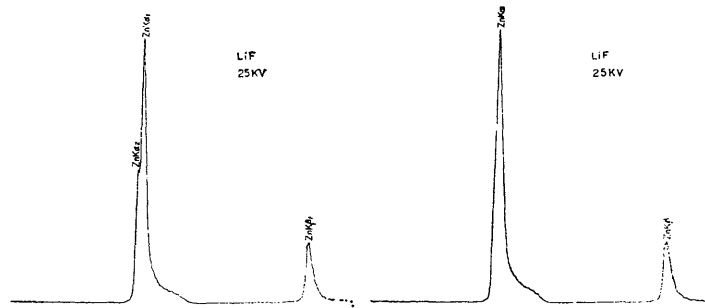


Fig. 26A メッキ処理前のZnO結晶の破断面Aの波長分析図。

Fig. 26B メッキ処理前の ZnO 結晶の破断面Bの波長分析図。

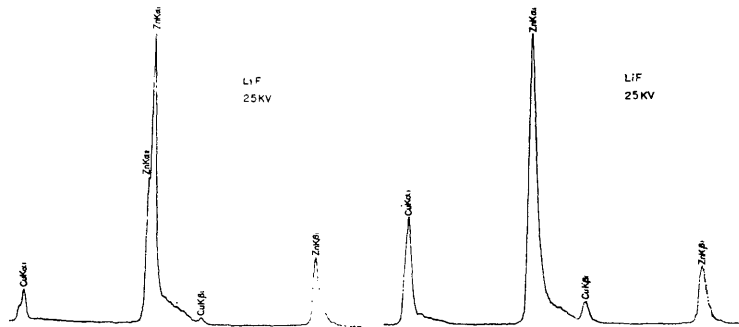


Fig. 27A CuSO_4 飽和水溶液による無電解メッキ後の破断面Aの波長分析図。

Fig. 27B CuSO_4 飽和水溶液による無電解メッキ後の破断面Bの波長分析図。

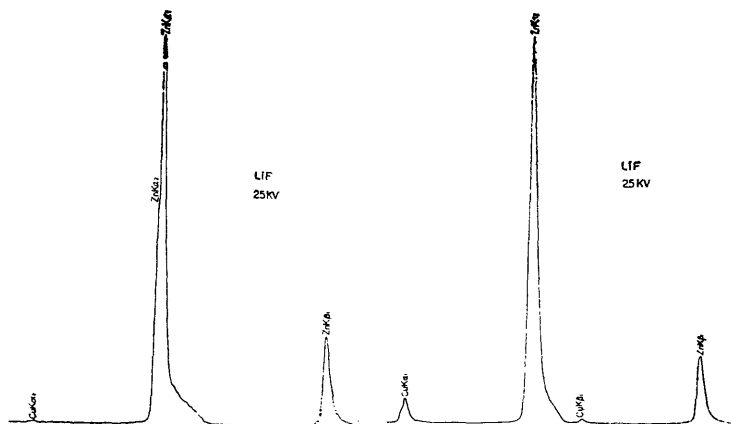


Fig. 28A $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液による無電解メッキ後の破断面Aの波長分析図。

Fig. 28B $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液による無電解メッキ後の破断面Bの波長分析図。

IV. 考 察

ZnO結晶の $\{10\bar{1}0\}$ の弗化水素酸による腐蝕痕、三角形の尖端側と底辺側の面はそれぞれ偏極面 Zn面とO面に対応⁷⁾ 而もその腐蝕された Zn 面は滑らかである。逆にO面には六角錐状の腐蝕痕が見られる⁸⁾。従って Fig. 5 の $\{10\bar{1}0\}$ の腐蝕痕、三角形模様と Fig. 24AB の $\{0001\}$ の腐蝕面の模様を手懸りにして、我々の行った電解あるいは無電解メッキの方法によってメッキ皮膜の形成されない ZnO 結晶の破断面A及び形成される破断面Bはそれぞれ (0001) 即ち Zn面及び $(000\bar{1})$ 即ちO面に対応させることができる。従って、電解、あるいは、光照射下での無電解メッキで皮膜が生成するか否かにより ZnO 結晶の破断面の対 Zn面、O面の判別が可能である。ZnO結晶の $\{0001\}$ の極性の判定法には圧電気効果¹⁾、化学腐蝕³⁾、イオン衝撃⁴⁾、X線解析⁹⁾等があるが、これらの方法に比して、今回行ったメッキ法による極性の判定法はより簡便である。

ZnO 結晶の破断面のうち O面には電解メッキ、あるいは無電解メッキの如何に拘らず反応生成物が結晶表面全体に一樣に分布しており、前者の反応では Cu粒子が析出し、光照射下の後者の反応では花冠状あるいは板状の析出物の照射波長によりその成長に変化がみられる。前者では直流電界の及ぼす電場エネルギーが、又後者では光エネルギーが大きな役割を演ずることを示す。

メッキに供した ZnO 針状結晶には成長端が尖鋭な結晶もあれば平坦な結晶もある。メッキ法によれば成長端面と同じ向きの破断面は前者ではどの結晶でも A面即ち Zn面を示し、後者では B面即ちO面を示す結晶が僅かばかり見られた。この実験結果は久保・戸北の実験結果の解釈、即ち成長する ZnO 結晶の ZnO 分子の積み重ねには $O \cdot Zn - O \cdot Zn \cdots$ の順ばかりでなく $Zn \cdot O - Zn \cdot O \cdots$ の順もあり得ると指摘したこと⁴⁾を裏付けるものである。

X線による波長分析によれば、メッキ処理後の ZnO 結晶破断面のうち、本来ならばメッキ皮膜の形成される筈がないと考えられる (0001) の面で、Cu の特性X線が検出される場合がある。これは試料を破断した際に得られた破断面は、その全ての部分が、常に c軸に垂直な面になっていないことを示している。

参 考 文 献

- 1) D. Berlincourt, H. Jaffe and L. R. Shiozawa : Phys. Rev., 129 (1963) 1009.
- 2) D. Haneman : Phys. Rev., 121 (1961) 1093.
- 3) H. C. Gatos, M. C. Lavine : J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 427.
- 4) I. Kubo and Y. Tokita : Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969) 626.
- 5) P. J. Whoriskey : J. Appl. Phys., 29 (1958) 867.
- 6) I. Kubo : J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961) 2358.
- 7) A. Klein : Z. Phys., 188 (1965) 353.
- 8) I. Kubo and N. Tomiyama : Sci. Bull. Fac. Educ., Nagasaki Univ., No. 24 (1972) 13.
- 9) A. N. Mariano and R. E. Hannemann : J. Appl. Phys. 34 (1963) 384.

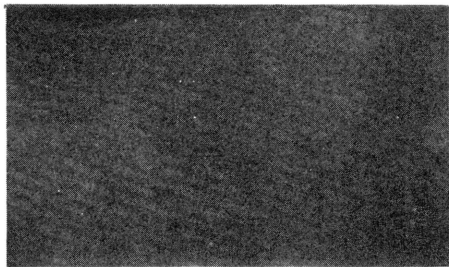


Fig.2A メッキ処理前の ZnO 結晶の破断面 A の模様。 $\times 1,000$

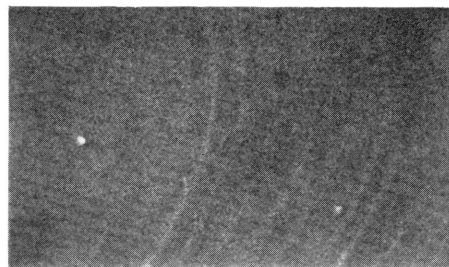


Fig.2B メッキ処理前の結晶の ZnO 破断面 B の模様。 $\times 1,000$



Fig.3A CuSO_4 飽和水溶液による 電解メッキ後の破断面 A の模様。 $\times 1,000$

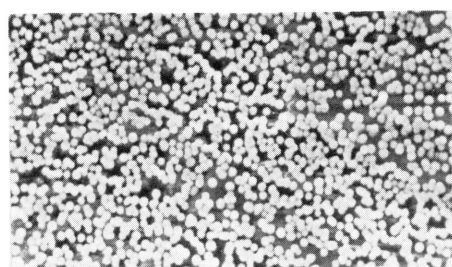


Fig.3B CuSO_4 飽和水溶液による 電解メッキ後の破断面 B の模様。 $\times 1,000$

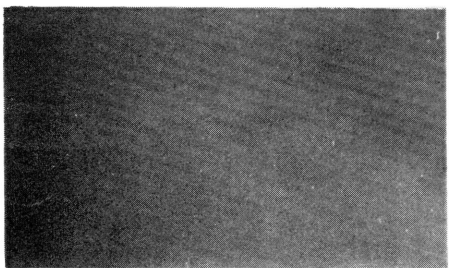


Fig.4A $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液による 電解メッキ後の破断面 A の模様。 $\times 1,000$

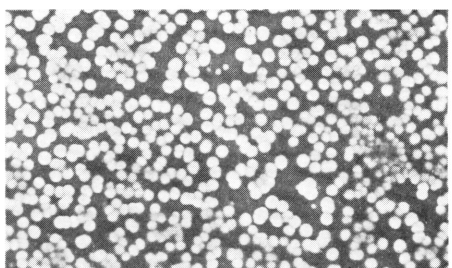


Fig.4B $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液による 電解メッキ後の破断面 B の模様。 $\times 1,000$

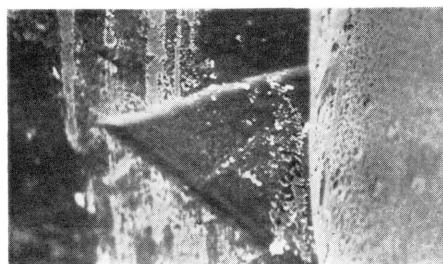


Fig.5 化学腐蝕後の電解メッキによる ZnO 結晶の破断面 B (写真右側) の模様で、 $\{10\bar{1}0\}$ の腐蝕痕、三角形の (写真中央部) の底辺は破断面 B に接している。 $\times 1,000$

CuSO_4 飽和水溶液による無電解メッキ後のZnO結晶の破断面Aの模様。

(刺激時間20分, メッキ液温 25°C)

左側は破断面A 右側は破断面B

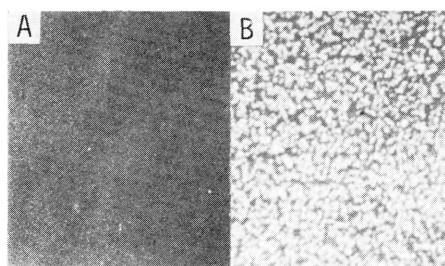


Fig.6 A, B 暗所中(光を当てないとき) $\times 1,000$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液による無電解メッキ後のZnO結晶の破断面Aの模様。

(刺激時間20分, メッキ液温 25°C)

左側は破断面A 右側は破断面B

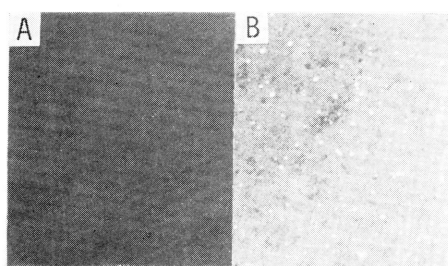


Fig.7 A, B 暗所中(光を当てないとき) $\times 1,000$

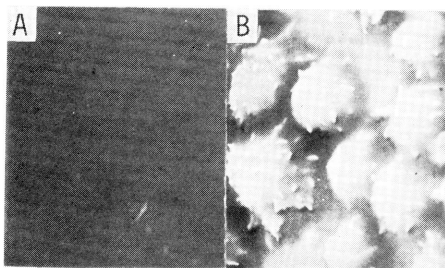


Fig.8 A, B 白色光照射下 $\times 1,000$

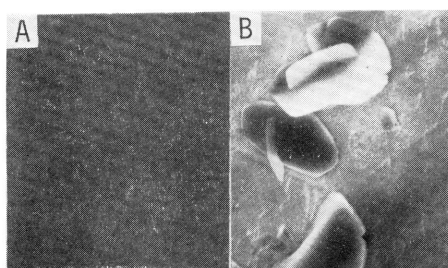


Fig.9 A, B 白色光射下 $\times 1,000$

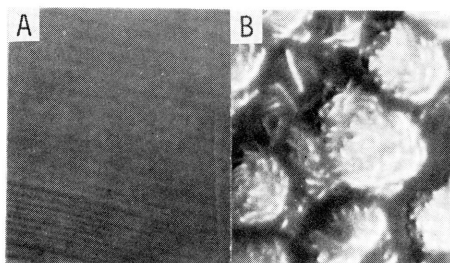


Fig.10 A, B 波長 $656\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

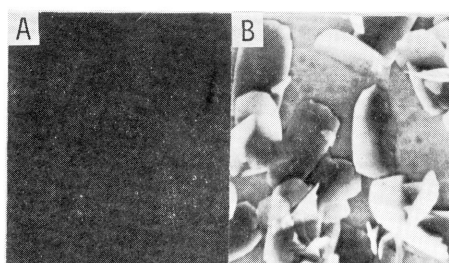


Fig.11 A, B 波長 $656\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

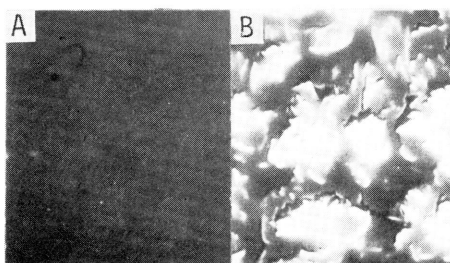


Fig.12 A, B 波長 $589\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

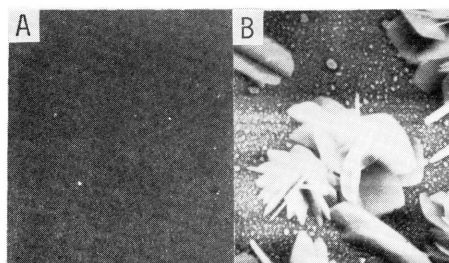


Fig.13 A, B 波長 $589\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

CuSO_4 飽和水溶液による無電解メッキ後の
ZnO結晶の破断面Aの模様。

(刺激時間20分, メッキ液温 25°C)

左側は破断面A 右側は破断面B

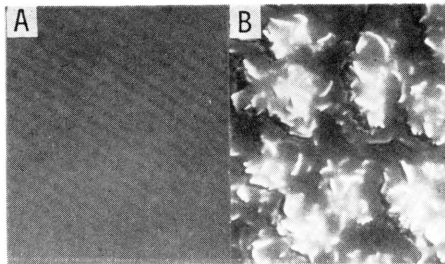


Fig.14 A, B 波長 $546\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液による無電解メッキ後の
ZnO結晶の破断面Aの模様。

(刺激時間20分, メッキ液温 25°C)

左側は破断面A 右側は破断面B

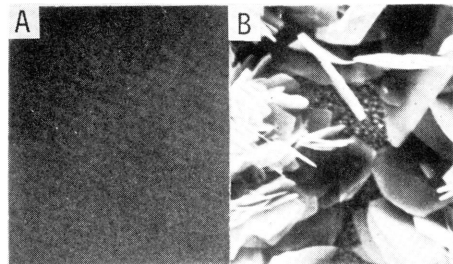


Fig.15 A, B 波長 $546\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

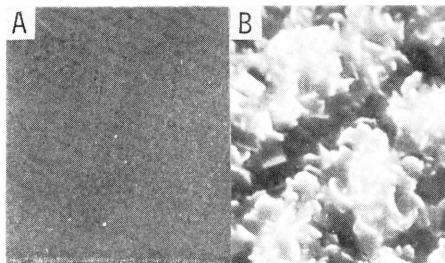


Fig.16 A, B 波長 $486\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

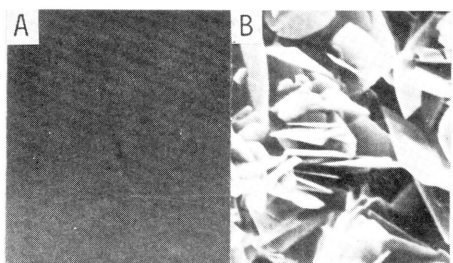


Fig.17 A, B 波長 $486\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

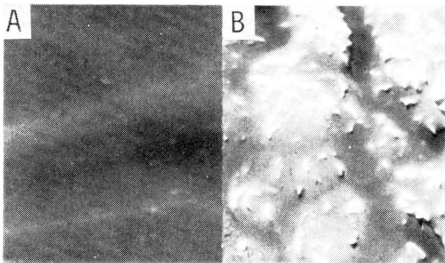


Fig.18 A, B 波長 $404\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

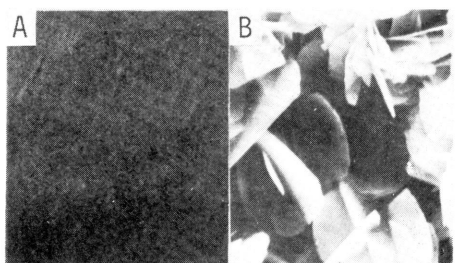


Fig.19 A, B 波長 $404\text{m}\mu$ の光照射下 $\times 1,000$

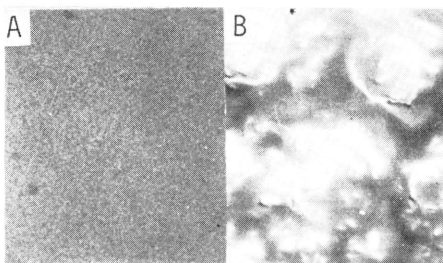


Fig.20 A, B 波長 $194\text{m}\mu$ (紫外線)照射下
 $\times 1,000$

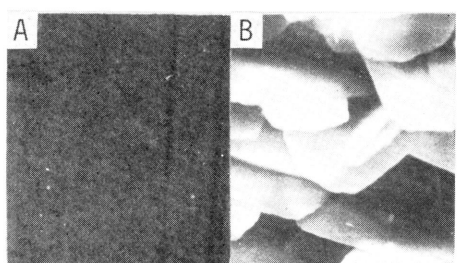


Fig.21 A, B 波長 $194\text{m}\mu$ (紫外線)照射下
 $\times 1,000$

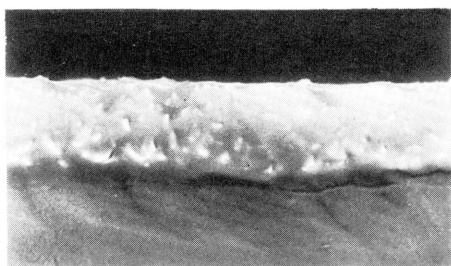


Fig.22 CuSO_4 飽和水液液による無電解メッキ後の ZnO 結晶の破断面 B のメッキ皮膜 (Fig.20B) の断面。 $\times 1,000$

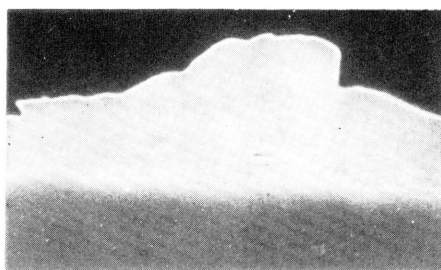


Fig.23 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水液液による無電解メッキ後の ZnO 結晶の破断面 B のメッキ皮膜 (Fig.21B) の断面。 $\times 1,000$



Fig.24A 無電解メッキ後の 破断面 A の滑らかな化学腐蝕像。 $\times 300$

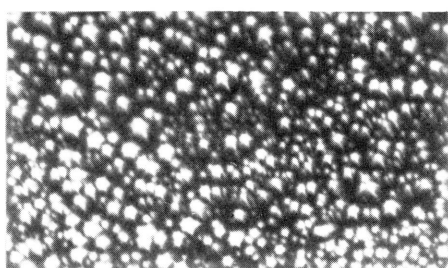


Fig.24B 無電解メッキ後の 破断面 B の六角錐状の化学腐蝕像。 $\times 300$

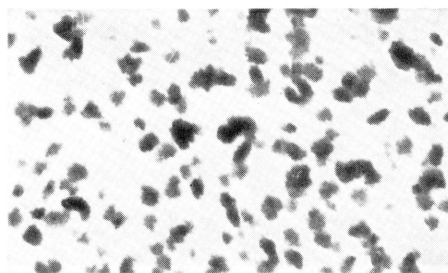


Fig.24B' 無電解メッキ後の破断面 B のメッキ皮膜の下地を形成する微粒子の透過像。 $\times 30,000$

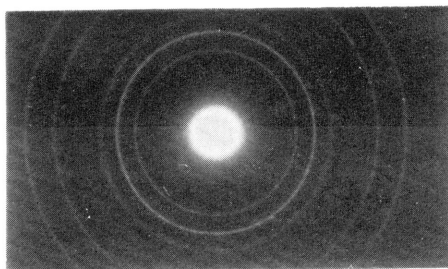


Fig.25 Fig.24B' の微粒子の, Cu 電子回折像。